

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ДИССОЦИАЦИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РТУТИ (и.м.с.) МЕТОДОМ АПН ПРИ ЛИНЕЙНО-МЕНЯЮЩЕМСЯ ПОТЕНЦИАЛЕ

Б. Ф. НАЗАРОВ, Н. П. МИХЕЕВА, В. С. БАЕВ

(Представлена научным семинаром кафедры физической и коллоидной химии)

Ранее метод АПН при линейно-меняющемся потенциале на основе параметрической теории применялся для изучения и.м.с. в ртути в основном с целью определения их фазовой природы в ртути и расчета термодинамических констант [1].

Целью данной работы является изучение кинетики процессов образования и диссоциации и.м.с. методом АПН при линейно-меняющемся потенциале. Для этой цели была поставлена задача получить уравнение вольтамперной кривой для процесса электрорастворения амальгамы из ртутного сферического электрода, осложненного диссоциацией растворимого в ртути и.м.с., по уравнению



(k_1 и k_2 — константы скорости процессов диссоциации и образования и.м.с.), чтобы по параметрам анодного пика определять кинетические константы и.м.с. В случае диссоциации и.м.с. по реакции (1) при условии, что один из компонентов, например В, взят в избытке, процесс электрорастворения металлов из ртутного сферического электрода описывается системой двух дифференциальных уравнений в частных производных при следующих начальных и граничных условиях:

$$t = 0, \quad C_1 = \text{const}, \quad C_2 = \text{const}, \quad C_{AB} = \text{const};$$

$$t > 0, \quad \left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = 0,$$

$$\left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right|_{r=0} = -\kappa_1 C_{AB} + \kappa_2 C_1 C_2;$$

$$C_1 = C_1^0 e^{\frac{zF}{RT}(\varphi_0 - \varphi)}, \quad C_1^0 = \text{const};$$

$$D \left. \frac{\partial C(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R} = D_R \left. \frac{\partial C_1}{\partial r} \right|_{r=R} + D_0 \left. \frac{\partial C_{AB}}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (2)$$

C_1 , C_2 и C_{AB} — концентрации металлов А, В и и.м.с. АВ в амальгаме (принимается $n = 1$).

Необходимым условием в данной задаче является постоянство концентрации ионов одного из металлов в растворе ($C_0^1 = \text{const}$), которое реализуется при потенциале электролиза, близком к потенциалу полуволны. Как показано в работе [2], при $\varphi_3 \leq \varphi_{1/2}$ в решении поставленной задачи уравнение Нернста используется без дополнительных краевых условий, что позволило при решении задачи операционным методом получить простое выражение для анодного тока электрорастворения амальгамы из сферического электрода, имеющее следующий вид

$$\frac{iR}{zFsDC_1} = 2\kappa_2 C_2 \sum_1^\infty \left| \frac{\sigma}{\kappa_1 - \sigma} \cdot \frac{(e^{-\kappa_1 t} - e^{-\mu_n^2 \gamma \sigma t})}{\mu_n^2 \gamma \sigma - \kappa_1} - \left(\frac{1}{\kappa_1 - \sigma} + \frac{1}{\kappa_2 C_2} \right) \cdot \frac{e^{-\sigma t} - e^{-\mu_n^2 \gamma \sigma t}}{\mu_n^2 \gamma - 1} \right|, \quad (3)$$

здесь

$$\gamma = \frac{R_0 T}{zF} \frac{D}{R^2 \omega}, \quad \sigma = \frac{zF}{RT} \omega, \quad \mu_n = n\pi, \quad (4)$$

R — радиус сферического электрода, ω — скорость изменения потенциала; остальные обозначения общеизвестны.

Уравнение (3) было рассчитано на ЭЦВМ для различных значений σ , γ , k_1 и k_2 . Из кривых в координатах $iR/zFsDC_1 - \sigma t$ замечено, что константа скорости образования (k_2) влияет

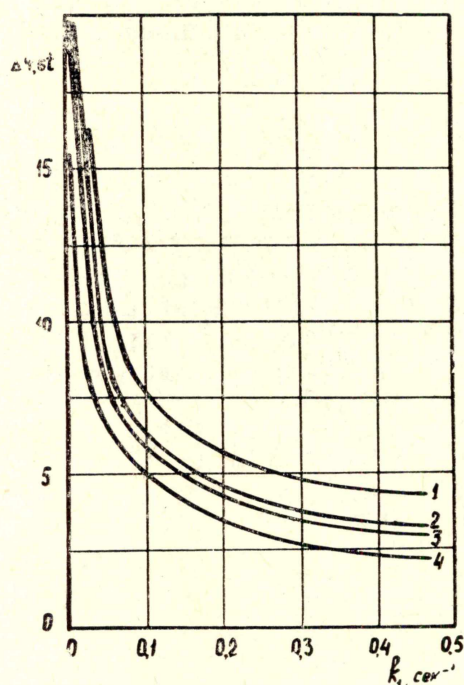


Рис. 1. Зависимость ширины полупика от k_1 . 1 — $\gamma = 0,05$; $\sigma = 0,5$; 2 — $\gamma = 0,05$; $\sigma = 0,25$; 3 — $\gamma = 0,038$; $\sigma = 0,262$; 4 — $\gamma = 0,038$; $\sigma = 0,5$

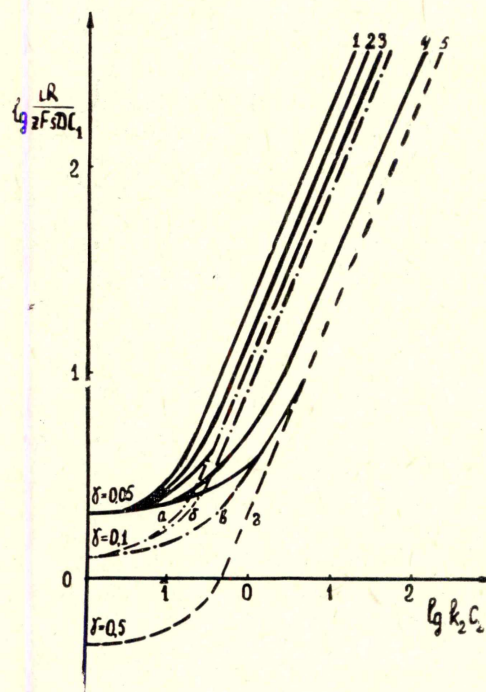


Рис. 2. Теоретическая зависимость высоты анодного пика электрорастворения амальгамы от константы скорости образования и, м. с. для разных k_1 . Все кривые рассчитаны для $\sigma = 0,25$; сплошные линии построены для $\gamma = 0,05$, k_1 — для кривых 1—5 увеличиваются слева направо и равны соответственно 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1. Для кривых а, б, в, k_1 равны соответственно 0,01; 0,05; 0,1; k_1 для кривой 2 равна 0,03

только на высоту анодного пика, а константа скорости диссоциации (k_1) изменяет потенциал пика и ширину полупика. Из анализа полу-

ченных кривых предложены способы расчета кинетических параметров и.м.с. в ртути. На рис. 1 представлена теоретическая зависимость ширины полупика от константы скорости диссоциации и.м.с. для разных значений γ и σ . Из этого графика по опытной ширине полупика, пересчитанной в $\sigma \cdot t$ по уравнению (4), определяется константа скорости диссоциации.

На рис. 2 показана теоретическая зависимость величины анодного пика электрорастворения амальгамы от константы скорости образования в логарифмических координатах, из которой определяется произведение $k_2 \cdot C_2$ для известной k_1 ; C_2 — свободная концентрация второго металла в амальгаме и другие величины (z, F, s, D, C_1) известны.

Константа скорости диссоциации по смещению потенциала пика может быть определена из теоретической зависимости потенциала пика от $\lg k_1$ для разных $k_2 \cdot C_2$, показанной на рис. 3.

Экспериментальная часть

Для проверки полученных соотношений была выбрана система Cd—Au—Hg, в которой по данным [3, 4] образуется и.м.с. CdAu и при малых концентрациях металлов оно растворимо в ртути [1]. Опытная проверка заключалась в следующем: проводился электролиз раствора Cd при φ_0 непределного тока ($\varphi_0 \approx \varphi_0$ в урав-

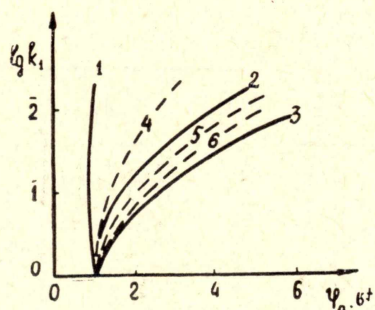


Рис. 3. Теоретическая зависимость потенциала пика от $\lg k_1$, построенная для $\sigma=0,25$; сплошные кривые 1, 2, 3 соответствуют значениям $\lg k_2 C_2 = 2,0; 1,3; 0,0$; $\gamma=0,05$. Кривые 4, 5, 6 соответствуют $\lg k_2 \cdot C_2 = 1,3; 0,0$ и $1,0$; $\gamma=0,1$

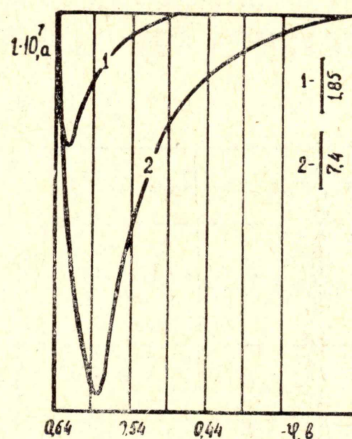
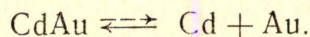


Рис. 4. Анодные пики электро-растворения амальгамы Cd: 1 — на ртутном сферическом электроде, $C_{Cd} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ г-ат/л; $\varphi_0 = 0,64$ в (отн. нас. к. э.); 2 — на амальгаме Au, $C_{Au} = 1,05 \cdot 10^{-2}$ г-ат/л

нении Нернста $\varphi = \varphi_0 + b \ln \frac{Cu}{Ca}$). При выбранном потенциале высота анодного пика Cd не зависит от времени электролиза (в наших условиях уже после одной минуты), что указывает на достижение равновесия между амальгамой и раствором. Затем в этих же условиях проводился электролиз раствора Cd на амальгаме Au, полученной электролизом раствора, содержащего ионы Au^{3+} в отдельном стаканчике. При снятии анодной полярограммы наблюдалось заметное увеличение высоты анодного пика Cd и изменение его параметров (ширины полупика, потенциала пика). На рис. 4 показаны анодные пики Cd, снятые на ртути и на амальгаме золота. Увеличение высоты анодного пика Cd на амальгаме Au происходит потому, что Cd,

имеющийся в ртути, прореагировал с золотом с образованием и.м.с., но за счет установленного потенциала новая порция Cd поступает в ртуть, и чем больше концентрация Au, тем больше Cd поступает в ртуть. При электрорастворении амальгамы получается увеличенный (суммарный) анодный пик, который соответствует разряду свободного Cd и Cd, полученного за счет диссоциации и.м.с.



Таким образом, по площади полученного анодного пика вычисляется концентрация и.м.с., равная $C_{\text{и.м.с.}} = C_{\text{общ.}} - C_{\text{Cd}}$, где $C_{\text{общ.}}$ — концентрация, вычисленная по площади суммарного пика, а C_{Cd} — концентрация Cd в амальгаме, вычисленная по анодному пику Cd в отсутствии золота. В данном случае C приравнивается к концентрации атомов Cd и Au, полученных за счет диссоциации и.м.с., потому что образующееся и.м.с. имеет состав CdAu ($n = 1$). Для расчета константы диссоциации по формуле $K = \frac{[\text{Cd}][\text{Au}]}{[\text{Cd Au}]}$ необходимо определять концентрацию свободного Au в ртути, равную $C_{\text{Au}} = C_{\text{Au}}^0 - C_{\text{и.м.с.}}$, где C_{Au}^0 — начальная концентрация Au в ртути, определяемая по величине тока электролиза за время получения амальгамы золота.

Кинетические константы k_1 и k_2 для и.м.с. CdAu определяются по ширине полупика, по величине смещения потенциала пика и высоте пика из графиков, представленных на рис. 1—3.

Т а б л и ц а

k_1, k_2 и K для и. м. с. в системе Cd—Au—Hg

$k_1 \cdot 10^2, \text{сек}^{-1}$		$k_2 \cdot 10^{-5}, \text{мл.г-ат}^{-1} \text{сек}^{-1}$		$K \cdot 10^{-5}, \text{г-ат/л}^{-1}$		
по $\Delta\varphi$	по $\Delta\varphi_{\Pi}$	наши расчеты	литер. данные	$K = \frac{k_1}{k_2}$	$K = \frac{[\text{Cd}][\text{Au}]}{[\text{Cd Au}]}$	литер. данные, др. методы
8,5	5,5	2,45	18,0 [3]	8,95	10,8	1,5 (потенц.) [1]
6,0	5,5	1,75		3,95	7,9	4,0 (АПН)
4,5	3,5	10,0		7,25	10,0	
5,0	4,0	7,6		1,65	5,7	10,0 (АП)
6,0	3,5	6,1				3,8

В таблице приведены значения k_1 (вычисленные двумя способами), k_2 и K . Так как данные по изучению кинетических параметров в системе Cd—Au—Hg в литературе почти отсутствуют, о возможности применения предложенного способа можно судить по удовлетворительному совпадению значений константы диссоциации с найденными другими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Месяц. Кандидатская диссертация, ТПИ, Томск, 1968.
2. В. А. Немов. Кандидатская диссертация, ТПИ, Томск, 1972.
3. Н. Hautmann, K. Schölzel, Z. Phys. Chem., 9, 106, 1956.
4. Л. Ф. Козин, Г. Ф. Черкасова, М. И. Ерденбаева. Изв. АН КазССР, сер. хим., № 3, 42, 1964.